

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 11 月 14 日 (14.11.2002)

PCT

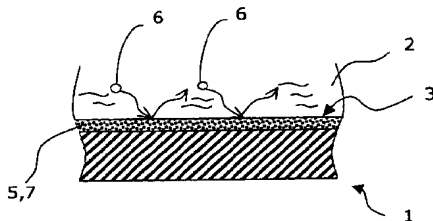
(10) 国際公開番号  
WO 02/090008 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B08B 7/00 ルチング 6 階 Tokyo (JP). 財団法人 電力中央研究所 (CENTRAL RESEARCH INSTITUTE OF ELECTRIC POWER INDUSTRY) [JP/JP]; 〒100-8126 東京都千代田区大手町 1-6-1 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/04226
- (22) 国際出願日: 2002 年 4 月 26 日 (26.04.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 賞雅 寛而 (TAKAMASA, Tomoji) [JP/JP]; 〒183-0042 東京都府中市武蔵台 1-4-2 Tokyo (JP). 岡本 孝司 (OKAMOTO, Koji) [JP/JP]; 〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方 9-1 東大やよい宿舎 203 号室 Ibaraki (JP). 古谷 正裕 (FURUYA, Masahiro) [JP/JP]; 〒201-8511 東京都狛江市岩戸北 2-1 1-1 財団法人電力中央研究所狛江研究所内 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2001-134233 2001 年 5 月 1 日 (01.05.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社先端科学技術インキュベーションセンター (CENTER FOR ADVANCED SCIENCE AND TECHNOLOGY INCUBATION, LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 新丸の内ビル (74) 代理人: 稲葉 滋 (INABA, Shigeru); 〒102-0093 東京都千代田区平河町 2 丁目 3 番 1 1 号 花菱イマス平河町ビル 4 階 成瀬・稲葉・井波特許事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: STRUCTURE CLEANING METHOD AND ANTICORROSION METHOD, AND STRUCTURE USING THEM

(54) 発明の名称: 構造物の清浄化方法及びに防食方法、およびこれらを利用する構造物



(57) Abstract: A cleaning method for removing deposition such as scale adhering to the surface of a structure and a structure using this are disclosed. A surface layer containing a radioactive catalyst (5) is formed on the structure (1). The deposition adhering to the surface layer is decomposed by irradiating the surface of the structure with radiation, and/or the adhesion of deposition to the surface layer is suppressed. An anticorrosion method for lowering the corrosion potential at the surface by forming a surface layer containing a radioactive catalyst on the structure and irradiating the surface of the structure with radiation.

(57) 要約:

本発明は構造物の表面に付着したスケール等の汚染物を取り除くための清浄化方法およびこれを利用する構造物を提供する。構造物 1 の表面に放射線触媒 5 を含む表面層を設け、該構造物の表面に放射線を照射することで該表面層に付着した汚染物質を分解し、および/あるいは、該表面層への汚染物質の付着を抑制する。本発明はまた、構造物の表面に放射線触媒を含む表面層を設け、該構造物の表面に放射線を照射することで該表面の腐食電位を低下させる防食方法に関するものである。



WO 02/090008 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特

許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

構造物の清浄化方法並びに防食方法、およびこれらを利用する構造物

### 技術分野

本発明は、構造物の表面に付着したスケール等の汚染物を取り除くための清浄化方法、並びに、構造物の表面の防食方法、およびこれらを利用する構造物に関するものである。

### 背景技術

水を流通させる管やタンク等の構造物においては、長期間経過すると構造物の内壁面に薄層状の固体沈殿物であるスケールが析出する。スケールを放置しておく、と、配管の閉塞などを引き起こし、また管壁の伝熱量が低下してしまうので、スケールを除去する必要がある。従来スケールの付着を防止するためには、例えば水にスケール抑制剤を添加することが行なわれる。

しかしながら、スケール抑制剤を添加しても使用条件等によってはスケールの発生を十分に防ぐことができないと共に、水の使用目的によってはスケール抑制剤を添加できない場合もある。

また、原子力装置に使用される管路のように放射能を有するものは洗浄作業が困難であるので、管路の内壁面にスケールが堆積した場合には、管路ごと交換しなければならない。ところが、この交換のためには原子炉の作動を一旦停止させなければならないため、実質的に交換作業を行なうことはできない。このため、管壁の伝熱量が低下しても使用を続けるしかなかった。

また、スケールが堆積するような構造物に限らず、一般に、構造物を表面に付着した汚染物質を除去したい場合、あるいは汚染物を除去

したほうが望ましい場合がある。しかしながら、例えば構造物が放射線環境下に置かれているような場合には、構造物の表面の清浄作業は危険性を伴うため、構造物の表面が汚れたままになっている場合が多い。

本発明は、かかる不具合を解決するべく創案されたものであって、いわゆる放射線触媒を用いることによって、簡単な構成でありながら、構造物の表面に付着したスケール等の汚染物を取り除くための清浄化方法およびこれを利用する構造物を提供することを目的とするものである。

また、原子炉構造部材等において、溶接部の防食や応力腐食割れの対策として腐食電位を低下させることが試みられている。

例えば、BWR構造材の応力腐食割れ低減方法として、冷却材に水を注入したり、構造材に貴金属を担持させることにより、腐食電位を応力腐食割れ発生の閾値より卑化させる手法が試みられている。しかしながら、前記方法では良好な効果が得られていないのが実状である。

本発明の他の目的は、いわゆる放射線触媒を用いることによって、腐食電位を低下させることにある。

## 発明の開示

上記課題を解決するべく創案された技術手段は、構造物の表面に放射線触媒を含む表面層を設け、該構造物の表面に放射線を照射することで酸化還元反応を生成し、該表面層に付着した汚染物質を分解し、および／あるいは該表面層への汚染物質の付着を抑制することを特徴とするものである。

放射線触媒を含む表面層に放射線が照射されると、放射線触媒で電子正孔対が生成されて酸化還元反応が行なわれ、該表面層に付着した

酸素や水と反応して活性種が生成される。そしてこのような活性種は該表面層に付着した汚染物質（スケール、バクテリア等の有機物、等）を分解する。

本発明において、放射線触媒を含む表面層は流体（液体あるいは気体）に接触しており、本発明は、該表面層と該流体との境界においてスケール等の汚染物質が該表面層に析出・堆積するような場合に、該表面層に付着した汚染物質を除去するものである。該表面層に対して、該流体は流れていても（管路等）、あるいは滞留していても（タンク等）よい。自己清浄化（セルフクリーニング）を考慮すると、一つの好ましい例では、該流体は液体であり、構造物表面と液体の界面において、液体は構造物に対して流動していることが有利である。具体的には、液体の流路を形成する管路の内壁面が該表面層を構成するような場合が例示される。

一つの好ましい形態では、前記流体は水であり、構造物の放射線触媒を含む表面層は水と接触している。このものでは、該表面層に放射線が照射されると、水が放射線触媒によりスーパーオキシドイオンとヒドロキシラジカルに分解されてラジカルが生成され、構造物表面に付着した汚染物を酸化分解する。

構造物の表面層に放射線を照射する手段は、該構造物の外部から積極的に放射線を照射する場合、該構造物を放射線環境下に置く場合が挙げられるが、これらのものに限定されない。他の好ましい形態では、構造物自体が被曝している場合、構造物（該放射線触媒を備えた表面層を含む）の内部に放射線源を設けた場合、等が挙げられる。構造物の表面層が放射線触媒と放射線源とを混合した材料をコーティングして形成されている場合、あるいは、構造物の内部に、表面層の下層に位置させて放射線源を設けた場合、等には、外部から放射線を照射することなく構造物の表面を清浄化することができる。尚、本明細書で

は、このように外部から放射線を供給することなく、基材または基材表面のコーティングを放射化させる、あるいは／および放射線物質を担持するような場合を、自励法と呼ぶ。自励法は、清浄化法のみならず、後述の防食法においても効果を有する。

本明細書において、放射線触媒とは、 $\gamma$ 線、X線等の放射線を照射したときに、価電子を含む軌道電子が励起されて、伝導電子と正孔が生成する物質を言う。換言すると、前記放射線触媒は、放射線誘起表面活性を示す物質、すなわち、放射線照射により酸化還元反応が促進される触媒を言う。また、放射線誘起表面活性とは、放射線照射により物質表面における酸化還元反応が促進される現象を言う。本発明は、放射線照射によって構造物の表面処理を行なうことによる放射線誘起表面活性効果を利用することで、構造物表面の清浄化および防食を行なうものである。本明細書において、放射線には、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、中性子線も含まれる。また、放射線は物体を透過することができるので、システムの外部から放射線を照射することもでき、放射線触媒が構造物の内部にある場合であっても使い勝手がよく、本発明の適用範囲は広い。

放射線触媒の一つの好ましい具体例としては、酸化チタン（アナターゼ型、ルチル型を含む）が挙げられるが、放射線触媒は酸化チタンに限定されるものではない。放射線触媒が放射線のエネルギーを利用して水をスーパーオキシドイオンとヒドロキシラジカルに分解することに関連して言うと、放射線触媒としては、伝導帯の下端が水からの水素発生電位（0 V）よりマイナス側にあると共に、価電子帯の上端が酸素発生電位（1.23 V）よりプラス側にある半導体を使用することが可能であると考えられる。このような半導体としては、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$ 、 $\text{KTaO}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等が例示される。さらに、放射線は紫外線等に比べて励起エネ

ルギーが大きいので、従来の光触媒として用いられている物質よりもバンドギャップが大きい物質を採用することも可能であると考えられる。したがって、金属基材（例えば、チタン、ステンレス鋼、ジルカロイ、アルミニウム、等）の表面に形成された酸化被膜（酸化チタン、ステンレス鋼の酸化被膜、酸化ジルコニウム、アルミナ、等）も放射線触媒を構成し得る。このような酸化被膜の形成手段としては、例えば、金属表面に高温プラズマを照射し、空気中の酸素により金属表面に酸化被膜を形成することによって行なわれる。あるいは、蒸気酸化やオートクレーブ中の酸化、溶射法、CVD法、PVD法（スパッタリングを含む）、ディッピングやスプレーコーティングにより金属酸化物（例えば、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム（アルミナ））の被膜を基材（構造物）の表面に形成してもよい。放射線照射によって電子正孔対を生成する場合には絶縁体であっても放射線触媒を構成し得る。尚、放射線触媒にルテニウム等の白金族元素を担持させてもよい。ルテニウム等の白金族元素を担持することにより、再結合が抑制され、電荷分離効率を高めることができる。

また、上述した金属酸化物のみならず、窒化物、炭化物も放射線触媒を構成し得る。ここで、放射線物質を構成する物質を具体例を挙げて簡単にまとめると、酸化物： $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ；窒化物： $\text{AlN}$ ,  $\text{CrN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ；炭化物： $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{UC}$ ,  $\text{U}_2\text{C}_3$ ,  $\text{UC}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Mn}_3\text{C}$ となる。放射線触媒は、これらの物質から選択された1つあるいは2つ以上の化合物から構成し得る。

上述したように、本発明では、放射線触媒が放射線によって励起された時にもつ酸化力を利用して構造物表面に付着した汚染物質を分解除去するものであるが、鋭意研究したところによると、放射線触媒を含む表面層に放射線が照射されると、該表面層が超親水性（濡れ性が

向上する)を呈するという知見も得られている(国際公開番号WO 01/33574)。したがって、該表面層が水と接触しているような場合(常時接触している場合、一時的に接触するような場合を含む)には、該水を分解することで活性種が得られると同時に、該水が超親水性の表面と汚染物との間に入り込んで、該汚染物を除去する作用、あるいは水が構造物表面に付着することにより汚染物質が構造物表面に堆積しにくくなるという作用、を有すると考えられる。

ここで自己清浄化の作用効果についてまとめると、次の二つとなる。一つは、親水性による清浄化であり、構造物表面に吸着水等の液膜があり、汚染物が流れ去り易い、汚染物質が付着しにくい、または、付着した汚染物質が剥がれ落ち易いという効果である。もう一つは、表面の酸化還元反応による分解であり、構造物表面に付着した有機物やスケール等が酸化還元されることにより分解され該表面から離脱するという効果である。

さらに、放射線触媒を有する構造物表面に放射線が照射された場合には、強い還元反応により母材にアノード電流が流れ、構造物表面の腐食電位が低下することにより、腐食防止作用もある。放射線触媒について既に上述したが、放射線触媒としては、金属酸化物、金属の酸化被膜が例示され、より具体的には、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム(アルミナ)、ステンレス鋼の酸化被膜が例示される。金属酸化物は絶縁体であってもよい。また、構造物の表面に設けられる放射線触媒は、1種類の放射線触媒に限定されず、2種類以上の放射線触媒の化合物であってもよいことは言うまでもない。酸化チタン、酸化ジルコニウムにおける実験(後述する)では、 $\gamma$ 線照射により腐食電位が低下することが分かった。また、アルミナにおいても $\gamma$ 線照射により腐食電位が低下するという結果が得られている。

上述したように、本発明の一つの好ましい例では、構造物表面は水



と接触しているが、そのような環境においては、構造物表面の腐食が問題となり得る。しかしながら、本発明においては、構造物表面に放射線を照射した場合には、該表面に付着した汚染物質の分解のみならず、該表面の防食効果も奏するので、そのような問題は可及的に防止できる。さらに、この防食効果は、構造物が水に直接接している場合に限られず、構造物表面が空気雰囲気や水蒸気雰囲気に曝されている場合にも有利である。尚、この防食効果は、構造物表面の清浄化と独立して捉えることもでき、特に、構造物内部に放射線源を設けることで、原子力装置等の放射線環境下にある構造物以外の構造物の防食方法を提供することも可能である。

本発明に係る防食法が適用される構造部材の好適な例としては、原子炉構造部材、核融合構造材、船底、宇宙船、キャスク（放射性物質の輸送容器、輸送容器を貯蔵に転用した貯蔵容器、原子炉施設内で用いる大型重量級の放射性物質の貯蔵容器、を含む）およびキャニスター、その他の放射性物質の長中期貯蔵を行なう貯蔵容器等が挙げられ、溶接部の防食や応力腐食割れの低減に用いられる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る実施形態を示す構造物の部分断面図であり、図2は、本発明に係る他の実施形態を示す構造物の部分断面図であり、図3は、 $ZrO_2$ を溶射した鉄試料片に $\gamma$ 線を照射したときの電位変化を示す図であり、図4は、 $TiO_2$ を溶射した鉄試料片に $\gamma$ 線を照射したときの電位変化を示す図であり、図5は、 $ZrO_2$ を溶射した鉄試料片に $\gamma$ 線を照射したとき、及び $ZrO_2$ を溶射した鉄試料片を1週間放射化させたときの電位変化を示す図であり、図6は、 $TiO_2$ を溶射した鉄試料片に $\gamma$ 線を照射したとき、及び $TiO_2$ を溶射した鉄試料片を1週間放射化させたときの電位変化を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

#### A. 清浄化方法

本発明の構成を図面に示す実施の形態に基づいて説明する。本発明の構造物 1 は、水 2 との接触面 3 に、放射線 4 を浴びることにより水 2 を分解して発生した活性種によって接触面 3 を清浄化する放射線触媒 5 を設けることにより形成されている。構造物 1 と水 2 との接触面 3 に放射線 4 を照射すると水 2 が放射線触媒 5 によって分解されてスーパーオキシドイオンとヒドロキシラジカルが生成され、かかる酸化還元反応によって生成された活性種が構造物 1 の表面に付着したスケール 6 を酸化あるいは還元して分解する。こうすることで、構造物 1 の水 2 との接触面 3 からスケール 6 を取り除いて清浄化することができ、スケール 6 等の付着による配管の閉塞などを防止することができる。図 1、図 2 では、構造物 1 の表面全体が水 2 との接触面 3 を形成しているものを示しているが、本発明は、構造物が空气中に置かれ、該構造物の表面に吸着水が存在するような場合にも適用される。放射線照射によって構造物表面の吸着水が分解され、発生した活性種によって構造物表面が清浄化される。

図 1 に示す実施形態では、放射線触媒 5 は放射性物質（放射線源）7 とを練り合わせて、構造物 1 の表面層を形成している。したがって、表面層に含まれる放射線源 7 からの放射線を利用して放射線触媒 5 を作用させることができるので、構造物 1 に外部から放射線 4 を照射しなくても清浄化を行なうことができる。

実施形態では、放射線触媒 5 としては酸化チタンを使用している。また、放射線源 7 としては、例えば、 $\alpha$  線源、 $\beta$  線源、 $\gamma$  線源から一つあるいは複数選択され、 $\gamma$  線源としては $^{60}\text{Co}$ が例示される。また、放射線源には、放射性廃棄物を用いることができる。そして、これら放射線触媒 5 および放射線源 7 を混合して構造物 1 の接触面 3 に塗布

している。

上述した構造物 1 によれば、放射線触媒 5 は常時放射線源 7 からの放射線を浴びているので、構造物 1 に水 2 が接触することで接触面 3 の清浄化が行なわれる。構造物 1 に外部から放射線 4 を照射する必要がないので、清浄化の設備を簡易化することができる。

図 2 は他の実施形態を示すものであり、放射線触媒 5 のみを構造物 1 の接触面 3 に設けると共に、設けた部分の外部から放射線 4 を照射するようにしたものである。このものでは、例えば構造物 1 が原子力装置の放射線 4 を浴びるようなものである場合に、その放射線 4 を利用して構造物表面の清浄化を行なうことができる。

構造物 1 は特には限定されないが、幾つかの好ましい例を挙げると、熱交換器（凝縮器を含む）、給湯器、原子力装置に使用される管路やタンク等のように、その表面が水に接触してスケール 6 が発生するような構造物全般に適用される。通常放射線環境下でない熱交換器や給湯器においては、構造物内部に放射線源を設けることが有利である。

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、放射線照射による活性種の生成により、構造物の表面に付着した汚染物を良好に除去し、また、構造物の表面に汚染物が付着することを抑制することができる。しかも、放射線照射により生成される酸化還元力は光触媒のそれに比べて大きいので、構造物表面のクリーニング力を強くすることができる。尚、後述するように、より強い酸化還元力によって、構造物表面における腐食防止効果も向上する。

本発明によれば、特に、構造物の表面が水と接触しているような場合、構造物表面に付着したスケールを、スケール抑制剤を使用したり構造物を交換したりすることなく、良好に分解することができる。さらに、放射線照射によって構造物表面が超親水性となるので、分解されたスケールは水によって簡単に洗い流される。

構造物内部に放射線源を含む場合には、構造物に外部から放射線が照射されなくても構造物表面の清浄化を行なうことができ、簡単な設備で構造物表面の清浄化を達成することができる。

## B. 防食方法

次に、放射線触媒を用いた腐食電位の卑化について説明する。

### [実験 1]

試験片として、厚さ 1 mm、幅 20 mm、長さ 50 mm の純度 99.99% の鉄板に酸化金属被膜として酸化チタンを表面に厚さ約 220  $\mu$ m 溶射したものを用意した。全面腐食を把握するために裏面および端部をアラルダイド塗布した。試験片を内径 33 mm のガラス容器に入れ、第一段階として腐食促進のために 3 wt% 塩化ナトリウム水溶液を 50 ml 注入した。また、溶存酸素濃度は飽和状態とした。照射線源としては  $\gamma$  線を用いたが、比較試験として紫外線、または非照射（暗室保管）に対しても同様に試験を行なった。試験パラメータは照射線量率（300 Gy/h - 900 Gy/h）及び浸漬時間（16 - 64 h）である。 $\gamma$  線源には  $^{60}\text{Co}$  を用いた。使用した紫外線ランプは中心波長 352 nm であり、本実験における紫外線強度は UV-A において約 5.0 mW/cm<sup>2</sup> である。

表面観察および水溶液中鉄イオン濃度測定を行なった。10 分間の超音波洗浄により表面の水酸化物を除去し、20 分間真空乾燥した後、写真撮影を行い、写真に基づいて表面観察を行なった。暗室に保管した場合と紫外線を照射した場合では同様に、一部孔食が見られるもののほぼ全面に腐食が進行している。一方、 $\gamma$  線を照射した場合には、このような腐食挙動は殆ど見受けられなかった。これは  $\gamma$  線により、荷電子帯を含む軌道電子が伝導帯に励起され、腐食電位が卑化することにより腐食緩和効果が発現したものと考えられる。さらに、溶液浸漬時間を、40 h、64 h とした実験を行なった結果、暗室の場合に

は腐食が更に進行したが、 $\gamma$ 線照射の場合は腐食の進行が遅いことが判った。

溶液中の鉄イオン濃度を求めるために、溶液の上澄みを採取し、o-フェナントロリンにより二価の鉄イオンを発色させ、日立製作所分光光度形U-2010を使用して定量化した。三価の鉄イオンはアスコルビン酸を用いて還元して発色させ、二価および三価鉄イオン濃度の和として計測し、前述の結果との差を三価鉄イオン濃度とした。 $\gamma$ 線を照射した場合には三価鉄イオンの割合が多いことが判った。これは生成した酸素ラジカルが二価鉄イオンを酸化したためであると考えられる。腐食生成物の大部分は水酸化物などの固形物として堆積した。固形堆積物は分析対象外としたが、その量は $\gamma$ 線を照射した試験片では著しく少なかった。

$\gamma$ 線照射線量率の影響についても実験を行なった。試験片を3 wt %塩化ナトリウム水溶液中に16 h浸漬した。線量率の低下に伴い、孔食と全面腐食が明瞭に見られた。このことから線量率が増大することにより、一層高い腐食緩和効果が期待できることがわかった。

#### [実験2]

酸化ジルコニウムおよび酸化チタンについて腐食電位を測定した。 $\gamma$ 線源は、 $^{60}\text{Co}$  (600 Gy/h)、試験片は鉄板の表面に、酸化ジルコニウムおよび酸化チタンをそれぞれ塗布したものを使用し、腐食促進のために3 wt %塩化ナトリウム水溶液を用いた。図3は、酸化ジルコニウムを溶射した鉄試料片に $\gamma$ 線を照射した時の電位変化を表している。図4は、酸化チタンを溶射した鉄試料片に $\gamma$ 線を照射した時の電位変化を表している。図からは、酸化ジルコニウムを溶射したもの(-0.43 V)が、酸化チタンを溶射したもの(-0.37 V)よりも腐食電位が卑化していることが判る。

#### [実験3]

自励化した試料について電位変化を測定した。試験片は鉄板の表面に、酸化チタンおよび酸化ジルコニウムをそれぞれ塗布したものを使用し、腐食促進のために 3 w t % 塩化ナトリウム水溶液を用いた。試験片を 1 週間の中性子照射により放射化させたものを用いて電位変化を測定した。この測定結果を、実験 2 の測定結果と比較して図に示した。図 5 は、酸化チタンを溶射した鉄試験片に  $\gamma$  線を照射したとき（右上のグラフ）、および酸化チタンを溶射した鉄試験片を 1 週間の中性子照射により放射化させたとき（左下のグラフ）の電位変化を示している。図 6 は、酸化ジルコニウムを溶射した鉄試験片に  $\gamma$  線を照射したとき（上側のグラフ）、および酸化ジルコニウムを溶射した鉄試験片を 1 週間の中性子照射により放射化させたとき（下側のグラフ）の電位変化を示している。自励化したものと  $\gamma$  線を照射したものでは、電位安定までの時間のオーダーが異なるので、時間軸を対数表示とすることで同じグラフに示した。実験 2 のものでは、照射後 24 時間かかって腐食電位が安定化するものであるが、自励化したものでは、より短時間（例えば数十分）で電位が安定する。図 5, 6 から明らかなように、安定する電圧は、自励化したものと  $\gamma$  線を照射したものとはほぼ同じである。また、自励法による鉄試験片は、厚さ 1 mm、幅 20 mm、長さ 50 mm であり、1 週間の中性子照射により放射化させて取り出し、1 週間後に腐食電位を測定した。その時の表面線量は  $2 \mu\text{Sv/h}$  であり、比較的小さな放射化で防食効果が得られることが分かった。

#### 産業上の利用可能性

本発明に係る清浄化方法は、原子力装置に使用される管路のような構造物におけるスケール除去に用いることができる。本発明に係る防食方法は、原子炉シュラウドの応力腐食割れや各種構造物の溶接部の防食に用いることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 構造物の表面に放射線触媒を含む表面層を設け、該構造物の表面に放射線を照射することで該表面層に付着した汚染物質を分解し、および／あるいは、該表面層への汚染物質の付着を抑制することを特徴とする構造物の清浄化方法。
2. 請求項 1 において、該構造物の表面層は水と接触していることを特徴とする構造物の清浄化方法。
3. 請求項 1, 2 いずれかにおいて、該構造物の内部に放射線源を備えたことを特徴とする構造物の清浄化方法。
4. 放射線環境下に置かれる構造物であって、該構造物の表面は放射線触媒を含む表面層を有しており、該構造物の表面に放射線を照射することで該表面層に付着した汚染物質を分解し、および／あるいは、該表面層への汚染物質の付着を抑制するように構成されていることを特徴とする構造物。
5. 請求項 4 において、該構造物の表面層は水と接触していることを特徴とする構造物。
6. 請求項 4, 5 いずれかにおいて、該構造物の内部に放射線源を有することを特徴とする構造物の清浄化方法。
7. 請求項 1 乃至 3 いずれかにおいて、前記放射線触媒は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{CrN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{UC}$ ,  $\text{U}_2\text{C}_3$ ,  $\text{UC}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Mn}_3\text{C}$  から選択された 1 種類、あるいは選択された 2 種類以上の任意の組み合わせを含むことを特徴とする清浄化方法。
8. 構造物の表面に放射線触媒を含む表面層を設け、該構造物の表面に放射線を照射することで該表面の腐食電位を低下させること

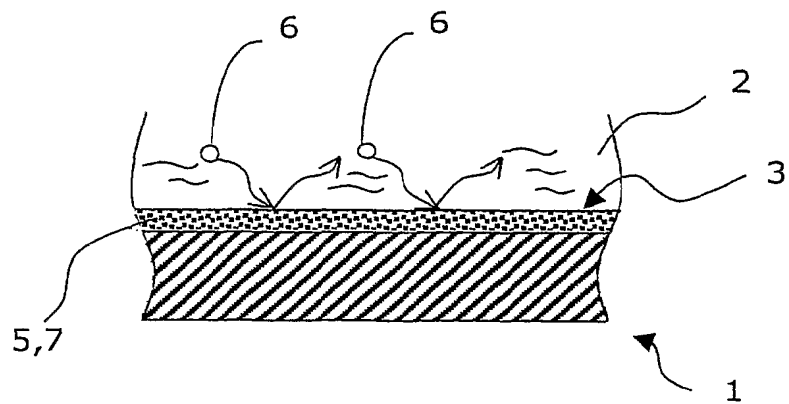
を特徴とする構造物の防食方法。

9. 請求項 8 において、該放射線触媒は金属酸化物であることを特徴とする防食方法。
10. 請求項 9 において、該金属酸化物は絶縁体であることを特徴とする防食方法。
11. 請求項 10 において、該金属酸化物はアルミナであることを特徴とする防食方法。
12. 請求項 8 乃至 11 いずれかにおいて、該構造物の内部に放射線源を備えたことを特徴とする防食方法。
13. 請求項 8 において、前記放射線触媒は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{CrN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{UC}$ ,  $\text{U}_2\text{C}_3$ ,  $\text{UC}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Mn}_3\text{C}$  から選択された 1 種類、あるいは選択された 2 種類以上の任意の組み合わせを含むことを特徴とする防食方法。
14. 放射線環境下に置かれる構造物であって、該構造物の表面は放射線触媒を含む表面層を有しており、該構造物の表面に放射線を照射することで該表面の腐食電位を低下させるように構成されていることを特徴とする構造物。
15. 請求項 14 において、該放射線触媒は金属酸化物であることを特徴とする構造物。
16. 請求項 15 において、該金属酸化物は絶縁体であることを特徴とする構造物。
17. 請求項 16 において、該金属酸化物はアルミナであることを特徴とする構造物。
18. 請求項 14 乃至 17 いずれかにおいて、該構造物の内部に放射線源を備えたことを特徴とする構造物。
19. 請求項 14 乃至 18 いずれかにおいて、該構造物は、原子炉構

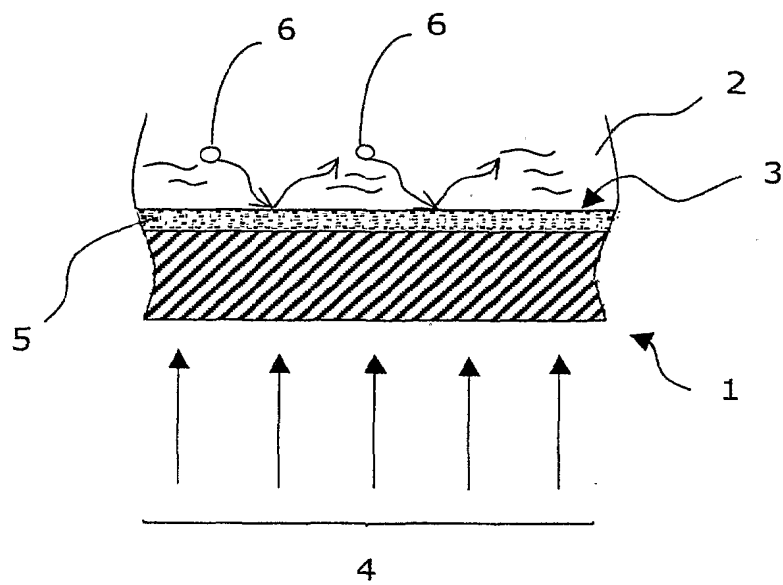


造部材、核融合構造材、船底、宇宙船、キャスク、キャニスター、  
その他の放射性物質の長中期貯蔵を行なう貯蔵容器からなる群  
から選択されるものであることを特徴とする構造物。

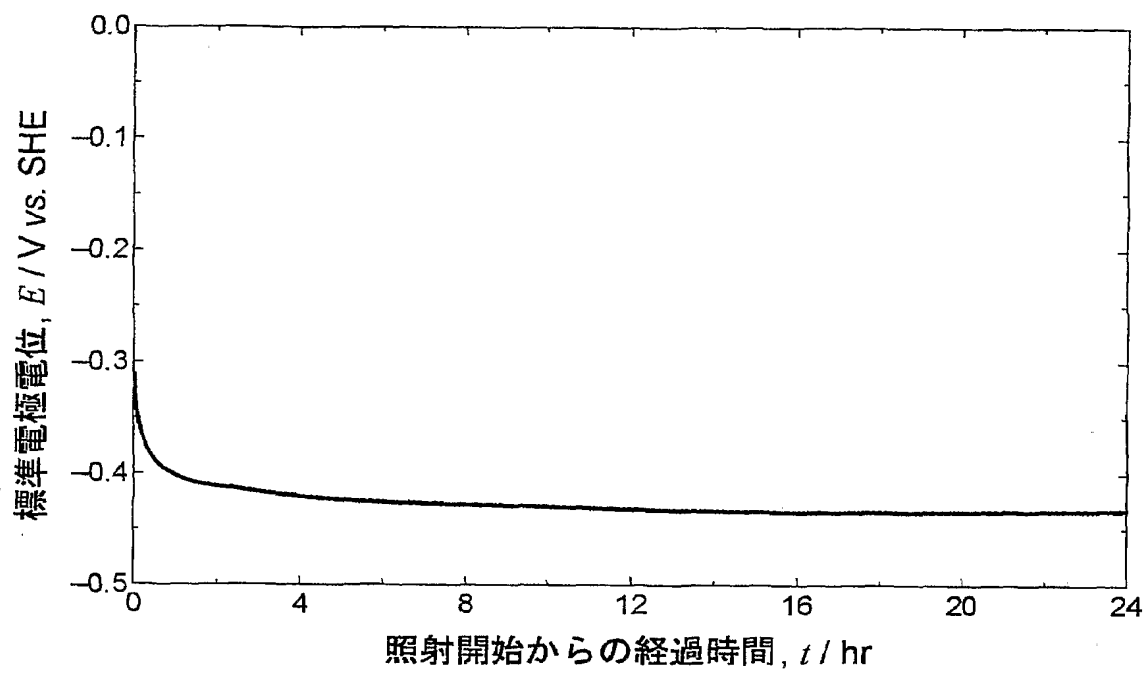
第 1 図



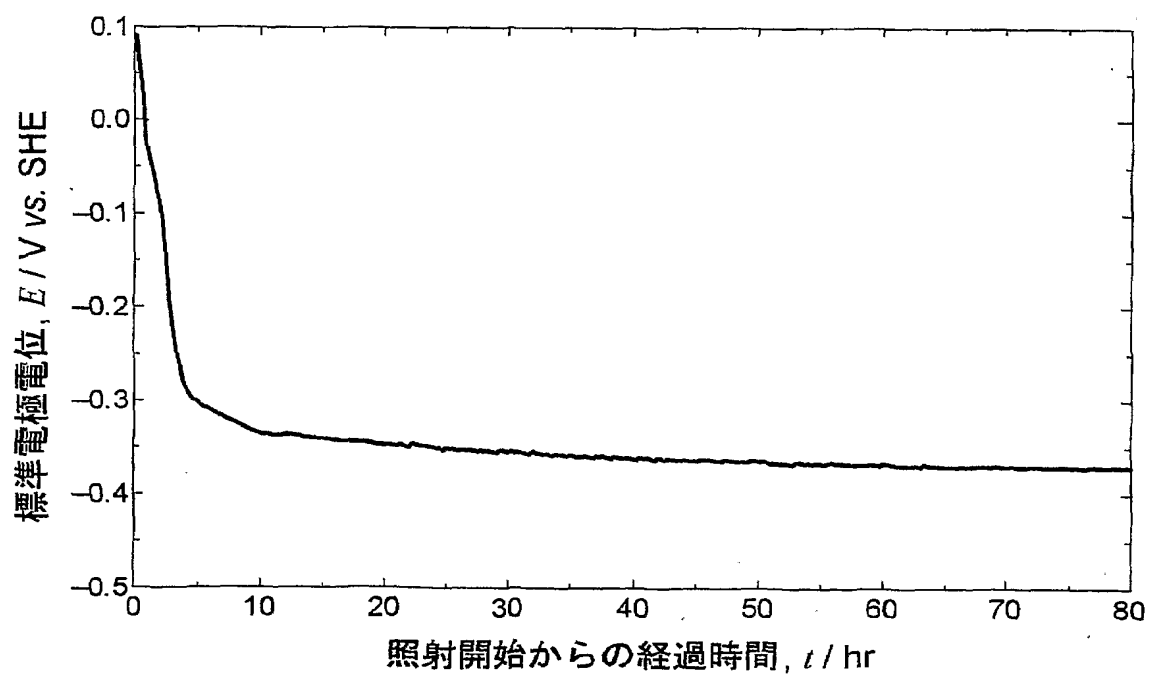
第 2 図



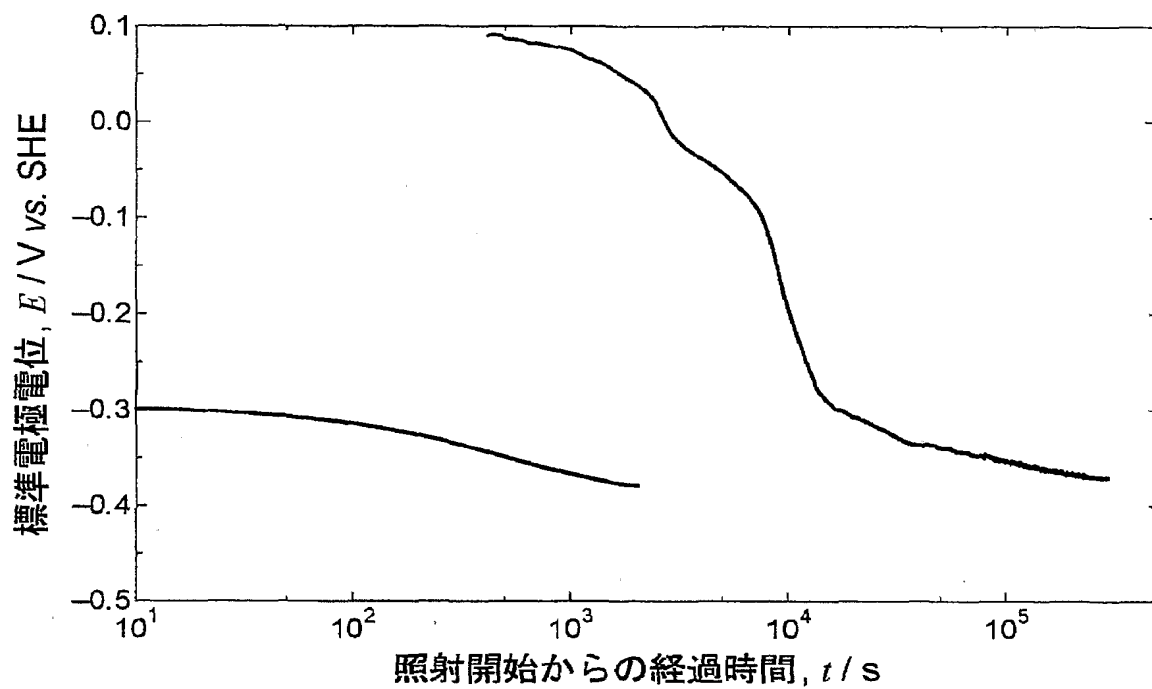
第3図



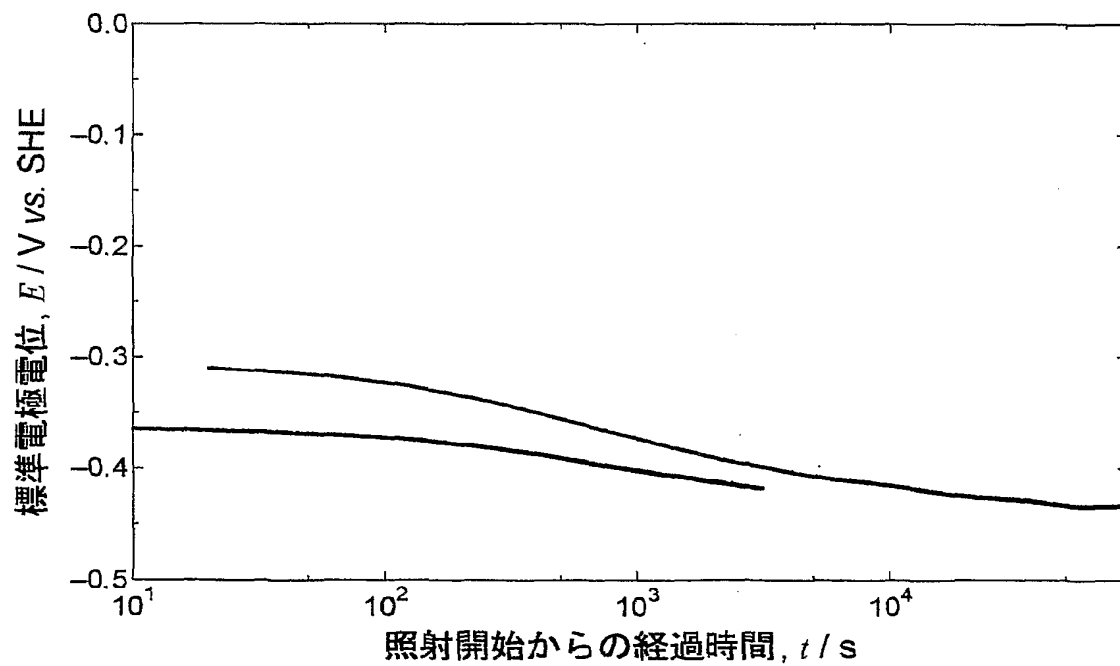
第4図



第 5 図



第 6 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> B08B7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> B08B7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-278241 A (Takenaka Corp.), 04 October, 1994 (04.10.94), Column 1, lines 2 to 4; Fig. 7 & DE 069311866 A & CA 002106510 A & EP 000590477 A & JP 6-198196 A & US 005595813 A & US 005643436 A	1, 4, 7-9, 13-15
A	JP 7-51646 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 28 February, 1995 (28.02.95), Column 1, lines 2 to 6 (Family: none)	1, 4, 7-9, 13-15
A	JP 4-174679 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 22 June, 1992 (22.06.92), Page 4, lower left column, line 15 to lower right column, line 4 (Family: none)	10, 11, 16, 17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 July, 2002 (30.07.02)

Date of mailing of the international search report  
24 September, 2002 (24.09.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04226

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-187322 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 24 September, 1985 (24.09.85), Page 2, lower right column, line 6 to page 3, upper left column, line 3 (Family: none)	10, 11, 16, 17

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B08B 7/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B08B 7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940年-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971年-1996年  
 日本国登録実用新案公報 1994年-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996年-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-278241 A (株式会社竹中工務店) 1994. 10. 04, 第1欄, 第2-4行, 第7図 & DE 069311866 A & CA 002106510 A & EP 000590477 A & JP 6-198196 A & US 005595813 A & US 005643436 A	1, 4, 7-9, 13-15
A	JP 7-51646 A (石原産業株式会社) 1995. 02. 28, 第1欄, 第2-6行 (ファミリーなし)	1, 4, 7-9, 13-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.07.02

国際調査報告の発送日

30.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

栗山 卓也

3K

9628

電話番号 03-3581-1101 内線 3332

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 4-174679 A (日本ゼオン株式会社) 1992. 06. 22, 第4頁, 左下欄第15行-右下欄第4行 (ファミリーなし)	10, 11, 16, 17
A	J P 60-187322 A (株式会社豊田中央研究所) 1985. 09. 24, 第2頁右下欄第6行-第3頁左上欄第3行 (ファミリーなし)	10, 11, 16, 17